

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-093114

(43)Date of publication of application : 05.04.1994

(51)Int.Cl. C08J 5/18
 C25B 13/08
 H01M 8/02
 H01M 8/10
 // C08G 65/48
 C08L 71/10

(21)Application number : 05-142226

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 14.06.1993

(72)Inventor : HELMER-METZMANN FREDDY
 OSAN FRANK
 SCHNELLER ARNOLD
 RITTER HELMUT
 LEDJEFF KONSTANTIN
 NOLTE ROLAND
 THORWIRTH RALF

(30)Priority

Priority number : 92 4219412
 92 4242692

Priority date : 13.06.1992
 17.12.1992

Priority country : DE
 DE

(54) POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject membrane suitable for using as polymer solid electrolyte, having sufficient chemical stability by sulfonating the specified aromatic polyether ketone, isolating the obtained sulfonic acid to dissolve in an org. solvent, and transforming the soln. into a film.

CONSTITUTION: The membrane is prepared by sulfonating the aromatic polyether ketone of the formula (where Ar is phenylene ring having p- and/or m-bonds; Ar' is phenylene, naphthylene, biphenylene or the like; X, N and M are each 0 or 1; Y is 0-3; P is 1-4), converting at least 5% of the sulfo groups in the sulfonic acid into sulfonyl chloride groups, reacting the groups with an amine- contg. a crosslinkable substituent or a further functional group to convert 5-25% of the original sulfonic groups into sulfonamide groups, then hydrolyzing the unreacted sulfonyl chloride groups, isolating the obtained aromatic sulfonamide and dissolving in an org. solvent, processing the soln. to a film, and crosslinking the crosslinkable substituents in the prescribed film.



LEGAL STATUS

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 9 3 1 1 4

(43) 公開日 平成6年 (1994) 4月5日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	5/18	C E Z	9267-4 F	
C 2 5 B	13/08	3 0 1	8414-4 K	
H 0 1 M	8/02	E	8821-4 K	
	8/10		8821-4 K	
// C 0 8 G	65/48	N Q U	9167-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 9 (全 1 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-142226

(22) 出願日 平成5年 (1993) 6月14日

(31) 優先権主張番号 P4219412.1

(32) 優先日 1992年6月13日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 P4242692:8

(32) 優先日 1992年12月17日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・
・マイン (番地無し)

(72) 発明者 フレディー・ヘルマー・メッツマン

ドイツ連邦共和国デー6500 マインツ,
ペーター・マイゼンベルガー・ヴェーク 2

(72) 発明者 フランク・オーサン

ドイツ連邦共和国デー6233 ケルクハイ
ム/タウヌス, ハッテルスハイマー・シュ
トラーセ 27-29

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜およびその製造方法

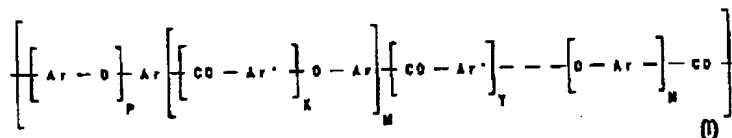
(57) 【要約】

* マーから製造するイオン導電膜を提供する。

【目的】 高分子固体電解質として使用するのに適し、
十分な化学的安定性を有し、適当な溶剤に溶解するポリ*

【構成】

【化 1】



(ここで、Ar は p- および/または m- 結合を有するフェニレン環であり、Ar' はフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、アントリレン、または他の二価の芳香族構成単位であり、X、N および M はそれぞれ独立して 0 または 1 であり、Y は 0、1、2 または 3 であり、

P は 1、2、3 または 4 である) で表される芳香族ポリエーテルケトンのスルホン化し、そのスルホン酸を単離して有機溶媒に溶解し、その溶液をフィルムに転化することから成る、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンからポリマー電解質膜を製造方法。

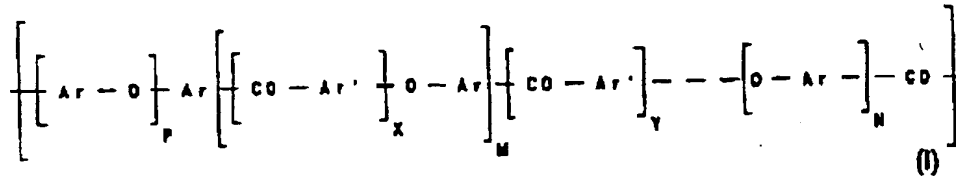
【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトンから高分子電解質膜を製造する方法であって、

*下記式 (I)

【化1】

*



(ここで、Arはp-および/またはm-結合を有するフェニレン環あり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、アントリレン、または他の二価の芳香族構造単位であり、X、NおよびMはそれぞれ独立して0または1であり、Yは0、1、2または3であり、Pは1、2、3または4である)で表される芳香族ポリエーテルケトンがスルホン化されており;そのスルホン酸が単離されて有機溶媒に溶解し;そしてその溶液がフィルムに転化され;前記方法が、以下の工程:

- a) スルホン酸中のスルホン基の少なくとも5%をスルホンクロリド基に転化し、
b) 前記スルホンクロリド基を、少なくとも1つの架橋性の置換基またはさらに官能基を含むアミンと反応させ、元のスルホン酸基の5-25%をスルホンアミド基※

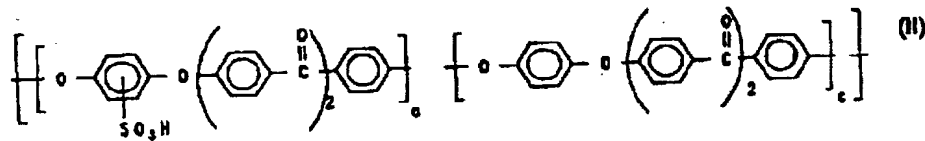
10※に転化し、

c) 次いで、未反応のスルホンクロリド基を加水分解し、得られた芳香族スルホンアミドを単離して有機溶媒に溶解し、溶液をフィルムに加工し、

d) 前記フィルム中の架橋性の置換基を架橋する、ことから成るもの。

【請求項2】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトンに基づく高分子電解質膜を製造する方法であって、芳香族ポリエーテルケトンを実行スルホン化し;得られたスルホン酸を単離して有機溶媒に溶解し;そして溶液をフィルムに加工して;ここで、使用されるスルホン酸が下記式 (I I)

【化2】

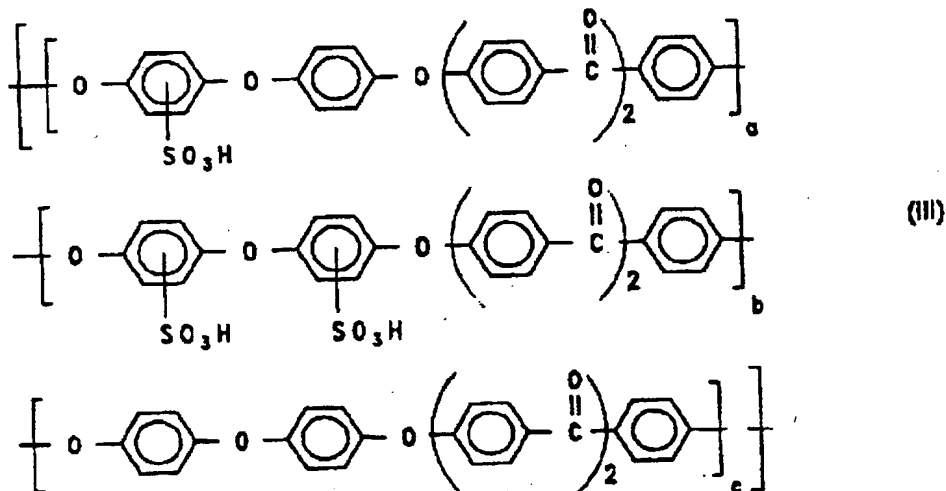


(ここで、aは0.2から1.0、cは0から0.8、a+cは1である)で表される、前記方法

【請求項3】 スルホン化ポリエーテルケトンに基づく高分子電解質膜を製造する方法であって、ポリエーテルケトンを実行スルホン化し;得られたスルホン★

★酸を実行して非プロトン性二極性有機溶媒に溶解し;そして溶液をフィルムに加工して;ここで、使用されるスルホン酸が下記式 (I I I)

【化3】



(ここで、aは0から1、bは0から1、cは0から0.5、a+b+cは1である)で表される、前記方

法。

50 【請求項4】 上記式 (I) のポリエーテルケトンを実行

3

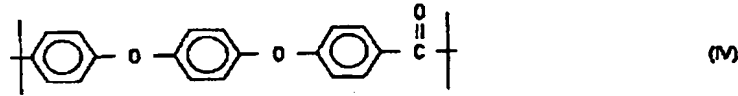
4

4-97重量%の濃度の硫酸に溶解し、硫酸濃度が98-99.5重量%になるまで得られた溶液にスルホン化剤を添加し、所望のスルホン化度に達したらすぐに反応*

*バッチを処理する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 下記式(IV)

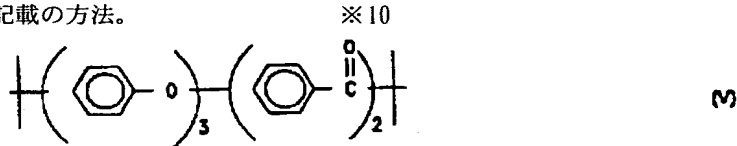
【化4】



で表されるポリマーをスルホン化度が0.5-1.0に達するまでスルホン化し、単離されたスルホン酸をさらに転化する、請求項1に記載の方法。

※【請求項6】 下記式(V)

【化5】

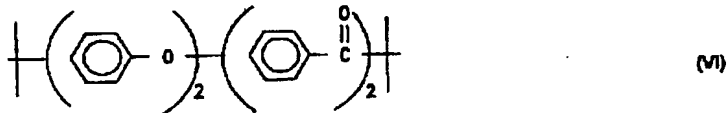


で表されるポリマーを、スルホン化可能なO-フェニレン-O単位に基づいて、スルホン化度が0.5-1.0に達するまでスルホン化し、単離されたスルホン酸をさらに転化する、請求項1に記載の方法。

★らに転化する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 下記式(VI)

【化6】



で表されるポリマーを、スルホン化可能なO-フェニレン-O単位に基づいて、スルホン化度が0.5-1.0、好ましくは0.6-0.8に達するまでスルホン化し、単離されたスルホン酸をさらに転化する、請求項1に記載の方法。

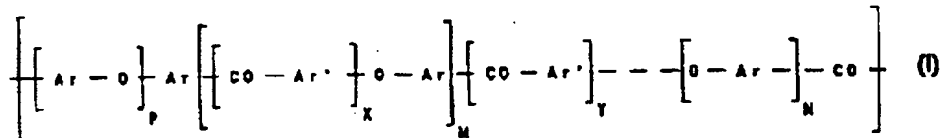
☆行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 使用されるアミンが架橋可能なオレフィン二重結合を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 下記式(I)

【化7】

【請求項8】 架橋を高エネルギー放射線又は熱により☆



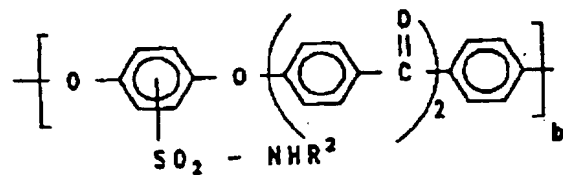
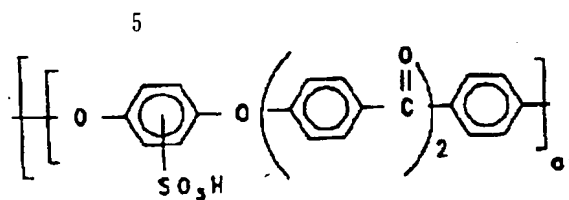
(ここで、X、M、N、Y、P、ArおよびAr'は請求項1に定義したとおりであり、スルホン化度が反復単位につき少なくとも0.5スルホン基である)で表される芳香族ポリエーテルケトンを実スルホン化して得られる材料を、燃料電池または電解槽中におけるプロトン導電

固体電解質膜として得る、高分子電解質膜の使用。

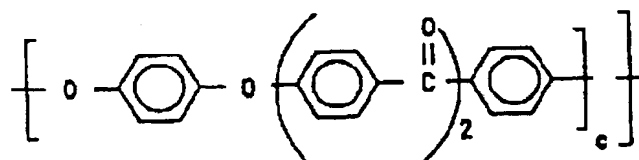
【請求項11】 下記式(VII)で表される高分子架橋性スルホン酸。

【化8】

(4)

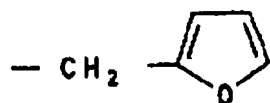
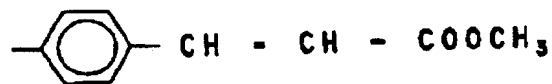


(VII)



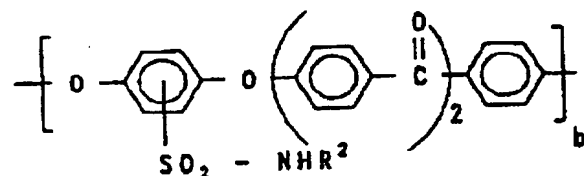
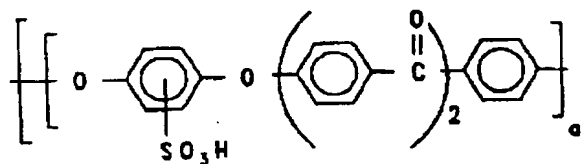
(ここで、aは0.15から0.95までの数で、bは0.05から0.25までの数で、cは0から0.8までの数で、a+bは0.2から1.0までの数で、a+b+cは1であり、R²は下記に示す基から選ばれる)

【化9】

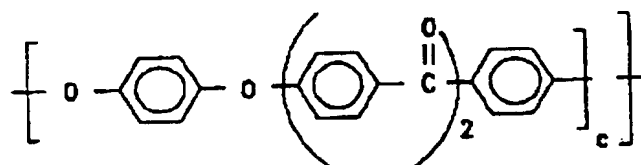


30

*



(VI)



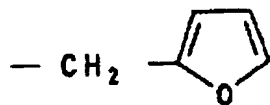
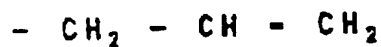
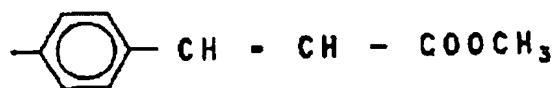
(ここで、aは0.15から0.95までの数で、bは0.05から0.25までの数で、cは0から0.8ま

*【請求項12】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトンから製造される高分子電解質膜であって、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンが下記式(VII)で表されるもの。

【化10】

7

での数で、 $a+b$ は0.2から1.0までの数で、 $a+b+c$ は1であり、 R^2 は下記に示す基から選ばれる)
【化11】



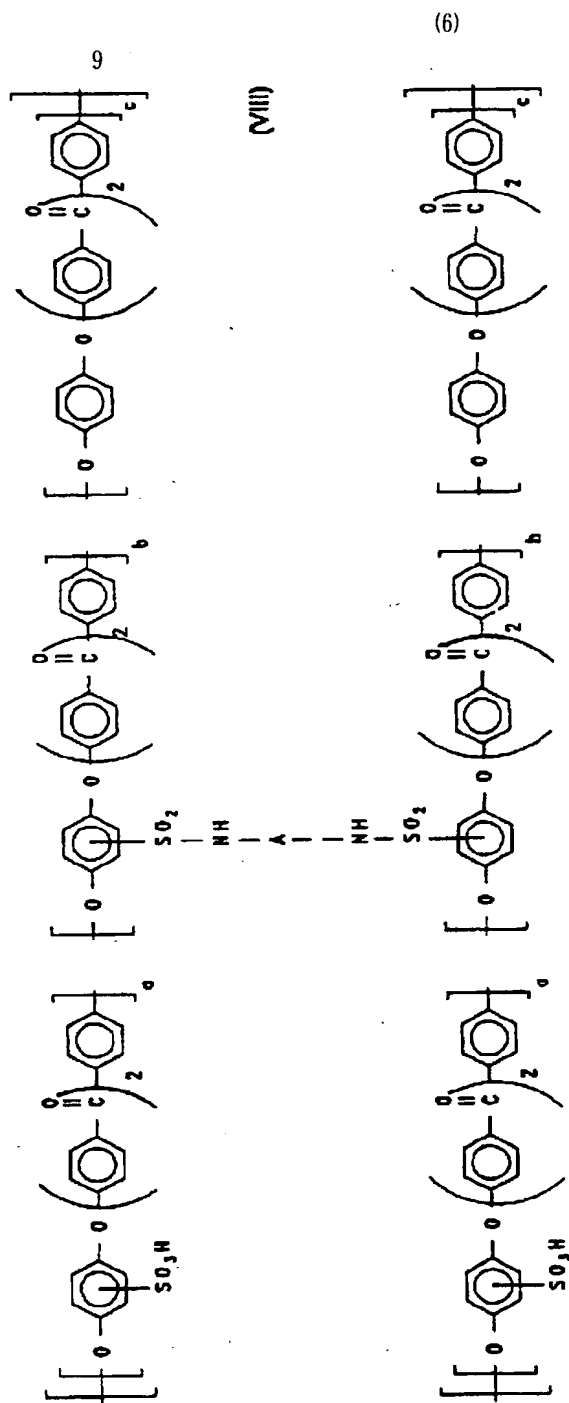
10

8

【請求項13】 燃料電池または電解槽中において、請求項1に記載の方法により製造される高分子電解質膜の使用。

【請求項14】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトンから製造される高分子電解質膜であって、下記式(VI I I)で表されるもの。

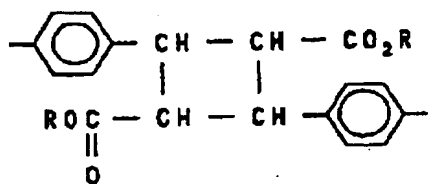
【化12】



(ここで、a、bおよびcは請求項11に定義されたとおりで、Aは付加環化により成形される二価環系である)

40 * 【請求項15】 Aが下記式 (IX) で表される基である、請求項14に記載の高分子電解質膜。

* 【化13】



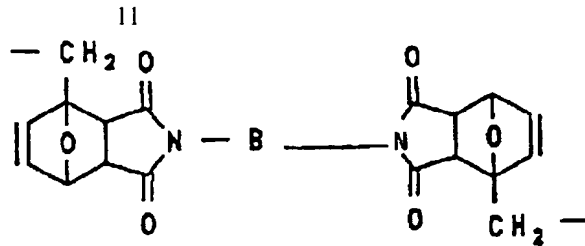
(IX)

(ここで、Rは水素またはメチルである)

【請求項16】 Aが下記式 (X) で表される基である

る、請求項14に記載の高分子電解質膜。

50 【化14】



(X)

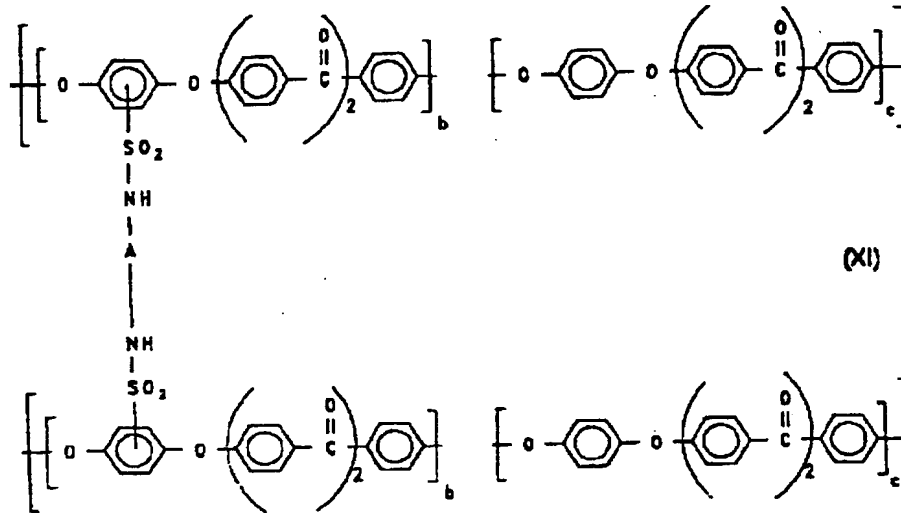
(ここで、Bは二価の基である)

【請求項17】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトンから製造される高分子電解質膜であって、

* (I) で表されるスルホン化ポリエーテルケトンとから成るもの。

【化15】

a) 下記式 (XI) で表されるポリマーと、 b) 下記式*10

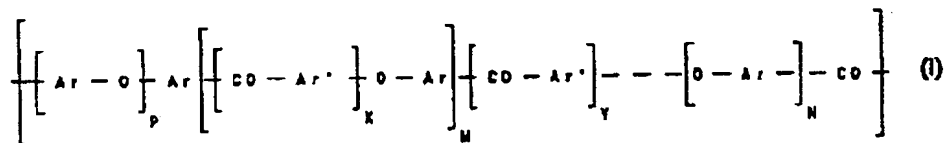


(XI)

(ここで、bは0.5から1、cは0から0.5、b+cは1で、Aは請求項14に定義されたとおりであり、※

※スルホンアミド橋を介して架橋されている)

【化16】



(I)

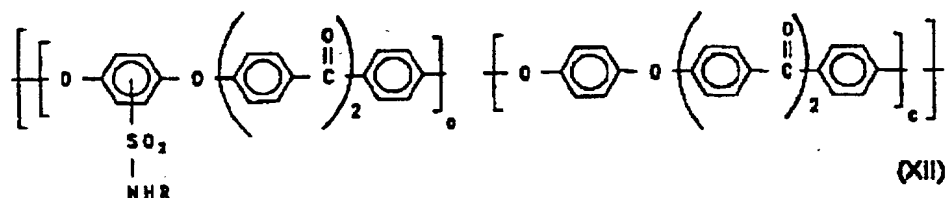
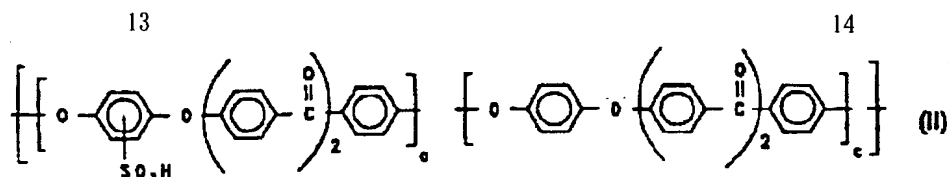
(ここで、O-フェニレン-O単位の少なくとも20%がSO₃H基によって置換されており、Ar、Ar'、X、N、M、YおよびPは請求項1に定義されたとおりである)

を含むポリマー混合物であって、

下記式 (II) のスルホン酸と下記式 (XII) のスルホンアミドから成るもの。

【化17】

【請求項18】 スルホン化芳香族ポリエーテルケトン



(ここで、 NH_2R はアリルアミンまたはp-アミノ桂皮酸であり、 a は0から1、 c は0から0.5、 $a+c$ は1である)

【請求項19】 上記式(XII)の比率が0.5-25重量%で、上記式(II)の比率が75-99.5重量%である、請求項18記載のポリマー混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンに基づく高分子電解質膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液体電解質の代わりに高分子固体電解質をイオン導体として用いる電気化学電池では、カチオン交換膜が用いられる。例として水電解槽や水素/酸素燃料電池があげられる。これに用いられる膜は、化学的、電気化学的および力学的安定性とプロトン導電率に関し、厳しい要求に答えるものでなければならない。このため、これまでに長期操作、例えばクロロアルカリ電解において好適に用いられてきたものは、主にスルホン基交換能を含むフッ化膜のみである。

【0003】 フッ素交換膜の使用が従来技術として確立されているものの、固体電解質として使用するには欠点がある。コストが高くつく上に、上に要求した特性をもつ物質は膜形状では限定されたパラメーター(厚さ、交換能力)でしか入手できず、熱可塑的にも加工できず、また溶液としても加工できない。しかし、変性可能な特性をもち、膜の特性を電池における要求条件に最適に合わせられるような膜を要求することが、まさに燃料電池/電解における高分子固体電解質としての適用分野なのである。

【0004】 変性可能な特性には、膜厚の変化がある。この理由は、膜厚に比例する抵抗が、とくに高い電流密度において、電池の電氣的損失のかなりの部分を補うか

らである。市販のペルフルッ素化膜は典型的に170-180 μm の厚さを有する。0.1mm以下の厚さが望ましい。熱可塑的に加工が可能なポリマーあるいは溶液としての加工が可能なポリマーは、膜を望みの厚さで製造することを可能にする。

【0005】 変性可能な特性には膜の架橋度も含まれる。求められている低い膜抵抗は膜の高いイオン交換能力をもたらす。しかし、膜はとくに温度を上昇させたときに数値を増すにつれかなり膨脹し、その力学的特性が不適当になるので、化学的に架橋されていない膜はいずれも(市販のペルフルッ素化膜も含む)その実施においてイオン交換能力に限りがある。しかし、膜に加工されたあと原理的に化学的に架橋可能なポリマー物質は膨脹を制限する機会を与える。

【0006】 例えばスルホン化ポリスチレンのようにカチオン交換膜に典型的に使用されるポリマーは液体モノマーから調製され、架橋剤分子の添加後所望の厚さの膜に重合されるが、主鎖の脂肪族鎖上の水素原子は、求められる長期におよぶ化学的安定性を有しない。

【0007】 さらに、すぐれたカチオン交換膜を見分ける特性とは、操作中中断中の不感受性、支持フィルムの離層抵抗、および(アルカリ金属クロリド電解の場合には)ブライン不純物にたいする不感受性である。

【0008】

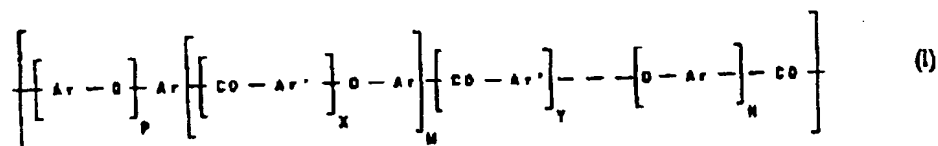
【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、高分子固体電解質として使用するのに適し、十分な化学的安定性を有し、適当な溶剤に溶解するポリマーから製造され得るイオン導電膜を供給することである。好ましくは、その後の処理で膜をさらに安定させることができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この目的は、下記式

(I)

【化18】



(ここで、Arはp-および/またはm-結合を有するフェニレン環であり、Ar'はフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、アントリレン、または他の二価の芳香族構成単位であり、X、NおよびMはそれぞれ独立して0または1であり、Yは0、1、2または3であり、Pは1、2、3または4である)で表される芳香族ポリエーテルケトンにスルホン化し、スルホン酸を単離して有機溶媒に溶解し、溶液がフィルムに転化されることから成るスルホン化芳香族ポリエーテルケトンから高分子電解質膜を製造する方法により達せられる。

【0010】この方法は下記の工程：

- スルホン酸中のスルホン基の少なくとも5%をスルホニルクロリド基に転化し、
- 該スルホニルクロリド基を少なくとも1つの架橋性の置換基またはさらに官能基を含むアミンと反応させ、元のスルホン酸基の5-25%をスルホンアミド基に転化し、
- 次いで、未反応のスルホニルクロリド基を加水分解し、得られた芳香族スルホンアミドを単離して有機溶媒に溶解し、溶液をフィルムに加工し、そして
- 該フィルム中の架橋性の置換基を架橋する、ことからなる。

【0011】スルホン化芳香族ポリエーテルケトンから誘導される不斉膜はEP-A-182 506の主題である。しかし、そこに記載されている膜は架橋性基あるいは架橋基を含まない。

【0012】上記式(I)のポリエーテルケトンのスルホン化は94-97重量%の濃度の硫酸に溶解し、得られた溶液にスルホン化剤を硫酸濃度が98-99.5重量%になるまで添加し、所望のスルホン化度に達したらすぐに反応バッチを処理する(work up)ことが好ましい。スルホン化が実質的に抑制されるか、スルホン化がまだ起こらない条件下で行なうことが好ましい。

【0013】上記式(I)に示される芳香族ポリエーテルケトンは容易に得られる。それは原理的には、芳香族二酸ジハロゲン化物が芳香族エーテルと反応するフリーデル・クラフツ法による求電子性重縮合によって構成される。

【0014】好ましくは、上記式(I)のポリマーにおいては、 $P=2-(1-X) \cdot M$ のように合わせられる。

【0015】 $P=1$ 、 $X=0$ 、 $M=1$ 、 $Y=0$ 、 $N=0$ であるポリマーはビクトリックス(Victrex:登録商標)の名で市販されている。 $N=1$ 、あるいは $Y=3$ 、あるいは $P=4$ 、あるいは $X=1$ であるポリマー

は、好ましくは求核反応で製造される。

【0016】ポリマー中のすべての二価の芳香族基-Arがフェニレン、好ましくは1、4-フェニレンを含むようにスルホン化されるのが好ましい。硫酸濃度を増し、スルホン化に役立つ働きをするスルホン化剤は、好ましくは発煙硫酸、クロロスルホン酸または三酸化硫黄である。

【0017】溶解に使用される硫酸の濃度は、好ましくは96-96.5%である。溶解温度はエーテル橋とカルボニル橋の数の比率による。カルボニル基に対するエーテル基の割合が増すにつれて、求電子性置換(例えば、スルホン化)のためのポリエーテルケトンの主鎖の反応性は増す。

【0018】導入されるスルホン基の数は、酸素原子によって橋かけされる芳香族環の数による。上述の条件下ではO-フェニル-O構成単位のみがスルホン化され、O-フェニル-CO基はスルホン化されないままである。一般に、ポリマー溶解中の温度は10-60℃、とくに20-60℃、好ましくは30-50℃である。この溶解工程中は、主鎖のスルホン化は実質的に抑制される。本発明者らのNMR研究では、スルホン化中は分解が生じないことがわかっている。

【0019】試料が完全に溶解したあとで、硫酸濃度が98-99.9重量%、とくに98-99.5重量%、好ましくは98.2-99.5重量%になるまで、例えば発煙硫酸を添加することにより該濃度を増加させる。実際のスルホン化中の反応温度は溶解工程中よりも高くできる。一般に、スルホン化は10-100℃、とくに30-90℃、好ましくは30-80℃で行われる。温度の上昇と反応時間の延長はポリマーのスルホン化度を増加させる。典型的な反応時間は0.5-10時間、とくに1-8時間、好ましくは1.5-3時間である。10時間以上の反応時間はスルホン度を無意味に延長するにすぎない。スルホン化剤の添加後、溶剤の温度を少なくとも50℃まであげることで、スルホン化はかなり促進する。

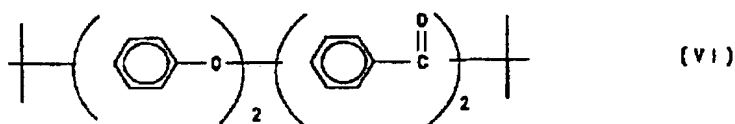
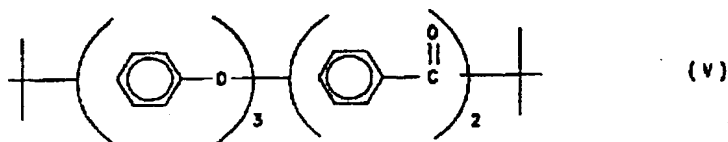
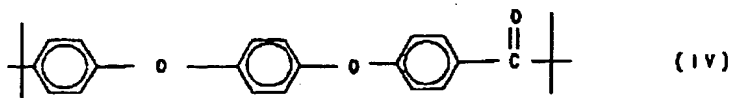
【0020】スルホン化は好ましくは下記式(IV)か(V)か(VI)のホモポリマーで行われる。本発明の別の具体例では、上記の工程は下記式(IV)、(V)および/または(VI)の少なくとも2つの異なる構成単位から構成される共重合芳香族ポリエーテルケトンのスルホン化に用いられる。

【0021】

【化19】

17

18



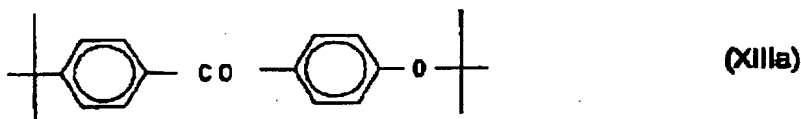
本発明による方法のさらに好ましい具体例は、上記式 (V) または (VI) の構成単位から構成されるポリエーテルケトンと非スルホン化性の構成単位を用いることから成る。上記式 (IV) のモノマー構成単位と非スルホン化性のエーテルケトン構成単位からなるコポリマーのスルホン化は、EP-A-41 780 と EP-A-08 895 に記載されている。同じ条件下での上記式 (IV) のホモポリマーを完全にスルホン化すると、室温での水中の膨脹性が非常に高く、非常に単離しにくい完全に水に溶解する生成物が得られるだろう。有意な程度にまで膜が膨脹すると膜の力学的安定性の損失をもたらすので、上記の特性は、例えば電解槽の親水性イオン*

* 交換体膜としてポリスルホン酸を使用するのには好ましくない。しかし一方では、とくに高いイオン交換能力のためには高いスルホン化度が要求される。

【0022】また本発明の方法では、ポリエーテルケトンは94-97重量%の濃度の硫酸に溶解する。得られた溶液には硫酸濃度が98-99.5重量%になるまで、スルホン化剤が添加される。所望のスルホン化度に達したらすぐに反応バッチを処理する。

【0023】非スルホン化性の構成単位は好ましくは下記式 (XIIIa)

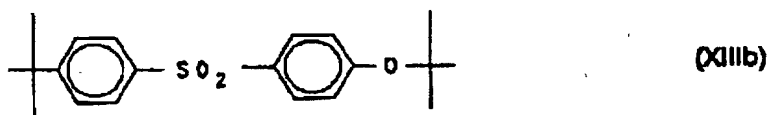
【化20】



を有し、かつ正式には4-ヒドロキシベンゾフェノンから誘導される。また、非スルホン化性の構成単位は好ま※

※しくは下記式 (XIIIb)

【化21】



を有し、ついで4-ヒドロキシベンゾスルホンから誘導される。

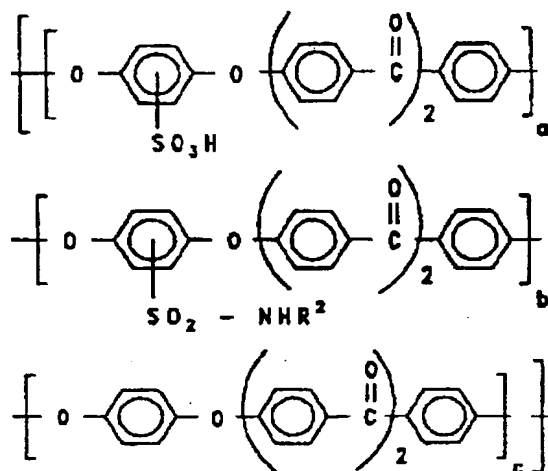
【0024】上記式 (IV) のポリマーは、最高温度25℃で95-96.5重量%の濃度の硫酸に溶解する。94-96重量%の濃度の硫酸に上記式 (V) のポリマーを溶解するためには、30℃の温度が好ましい。上記式 (VI) のホモポリマーは、好ましくは25-50℃で95-96.5重量%の濃度の硫酸に溶解し、ついで60-90℃の温度でスルホン化される。上記式 (I) のポリマーは25℃で溶解する。実際のスルホン化はそれから少なくとも50℃、少なくとも98.5重量%のH₂SO₄酸濃度で行なわれる。

【0025】スルホン基のいくつかをスルホニルクロリ

ド基に転化することは公知の方法を用いて行なわれる。例えば、単離されたスルホン酸と、計算量のPCl₅又はチオニルクロリドとを、不活性溶剤中または過剰チオニルクロリド中で反応させる。スルホン基と反応し且つ架橋性置換基を導入するのに適切なアミンは、アリルアミン、p-アミノ桂皮酸、p-アミノ桂皮酸のC₁-C₄-アルキルエステルなどの二価の重合性基-CH=CH-を含む全ての脂肪族もしくは芳香族アミンである。SO₂Cl基と反応するアミンがさらに(非架橋性の)官能基を含むなら、官能基Gにたいする追加の反応もさらに可能となるだろう。得られたスルホンアミドと、Eが橋かけ単位である化合物G-E-Gとの反応は、官能基を介して2つの高分子アリールエーテルケトンスルホ

ン酸に結合する。官能基を含む適切なアミンの例は2-アミノメチルフランであり、これは2つの非芳香族6員環を形成するためにディールス・アルダー反応で置換無水マレイン酸と縮合させて得られるN-フリルメチルスルホンアミドである。もしアミンの官能基がアミノもしくはアルコール官能性ならば、二官能価エポキシドによって二量化が可能となる。

【0026】スルホニルクロリド基とアミンとの反応は、不活性溶媒、例えばクロロホルムやジクロロエタン中に行なうのが望ましい。スルホン基を置換スルホンアミド基と置換することにより、N-メチルピロリドンやジメチルスルホキシドなどの有機溶媒への溶解性が増加*

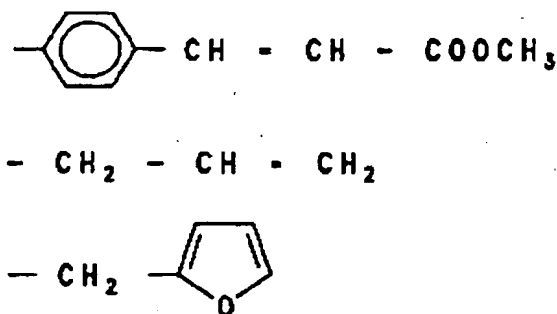


(VII)

(ここで、aは0.15から0.95までの数、bは0.05から0.25までの数、cは0から0.8までの数、a+bは0.2から1.0までの数、a+b+c※

※=1であり、R²は下記に示す基から選ばれる)

【化23】



本発明による上記方法にしたがって高分子電解質膜が製造されたあとで、架橋性置換基は有利には高エネルギー放射線または熱を介して架橋されるか、アミンと共に導入された官能基が適切な化合物で処理されて縮合反応、とくに付加環化反応に付される。

【0030】膜の架橋は、とくに温度を上昇させた場合に水中での膨脹を著しく減少する。このことは燃料電池や電解槽で膜を使用する場合に有利である。

【0031】目的によっては、未架橋の芳香族ポリエーテルケトンスルホン酸も膜の材料として適する。例えば、DE-A-3 402 471とDE-A-3 3 50

*する。高分子芳香族アリールエーテルケトンスルホン酸(官能基をこれ以上含まない)の有機溶媒への溶解と、さらにその溶液のフィルムへの加工は従来技術に属する。対応する溶媒は、例えばEP-A-0 142973に記載されている。

【0027】未反応スルホニルクロリド基の加水分解は水性溶液で行なわれる。

【0028】かくして調製された高分子スルホン酸は好ましくは下記式(VII)を有する。

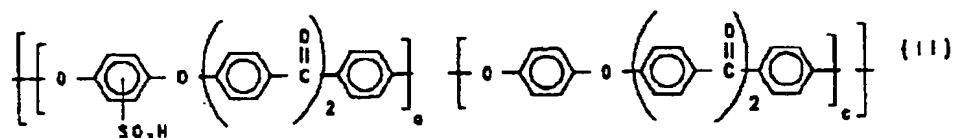
【0029】

【化22】

21860には上記式(IV)の芳香族エーテルエーテルケトンのスルホン化で得られるカチオン交換膜についての記載がある。したがって、本発明は架橋基も架橋性基も含まないスルホン化芳香族ポリエーテルケトンに基づく高分子電解質膜の製造法にも関するものである。この目的で、芳香族ポリエーテルケトンはスルホン化され、得られたスルホン酸が単離され有機溶媒、とくに非プロトン性極性溶媒に溶解し、溶液はフィルムに加工される。この方法の一具体例では、スルホン酸は下記式(II)で表される。

【0032】

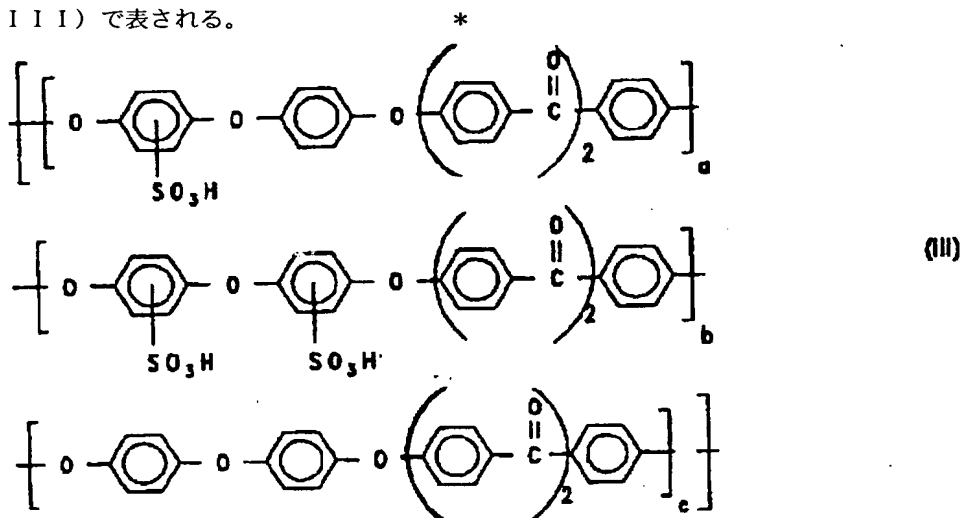
【化 2 4】



(ここで、aは0.2-1.0、cは0-0.8、a+c=1である) 本発明の方法の別の具体例では、スルホン酸は下記式 (I I I) で表される。

* 【0033】

【化 2 5】



(ここで、aは0-1、bは0-1、cは0-0.5、a+b+c=1である)

【0034】これは上記式 (V) のホモポリマーのスルホン化により得られる。スルホン化は最初にaが0.5-1でcが0-0.5である一置換生成物 (b=0) を与え、ついでaが最大限 (およそ1) に達し、一方bは低いまま、cは低い値に戻る。最後にジスルホン化が起り、aが減少しb値は増加する。

【0035】上述の高分子電解質膜はスルホン基を含み、芳香族アリアルエーテルケトンから誘導される。それが付加的に架橋もしくは未架橋スルホンアミド基を含むか否かにかかわらず、燃料電池や電解槽におけるプロトン導電固体電解質膜として適する。高分子スルホン酸はさらに転化が進んだ時点では未架橋なので、ジメチルホルムアミド、NMP、DMAc、DMSOなどの適切な極性溶媒に溶解する。得られた溶液は好ましくは50-450 g/lのモル濃度を有する。それは基板上に注がれ、ついで溶媒の蒸発により均質膜が得られる。その代わりとして、所定の膜厚を得るために、溶液を所定の未乾燥塗膜厚のハンドコーターで基板の上に散布することもでき、例えば0.05-0.4 mmの範囲の厚さが達成できる。同じ原理で、支持用布帛や、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどで作られる微孔質から多孔質にわたる支持膜、又はガラスも上述の溶液と接触させることができ、ついで溶媒が蒸発させられる。一般に、使用される高分子スルホン酸とスルホン酸誘導体は、少なくとも30,000

の分子量を有する。

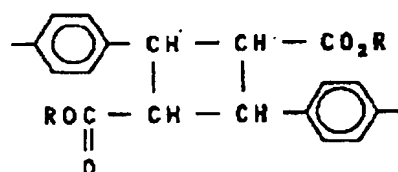
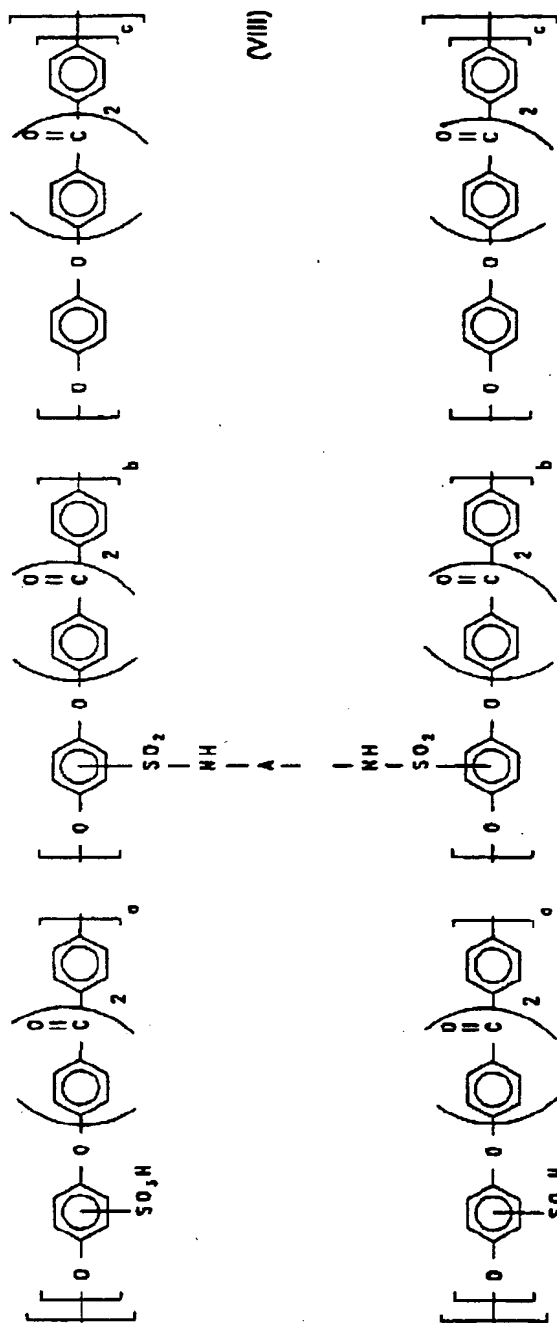
【0036】得られた膜は、材料を上記式 (I) の芳香族ポリエーテルケトンからスルホン化により得る高分子電解質膜の特別の例である。この膜は燃料電池や電解槽用の固体電解質として用いられる。もし膜が上記式 (V I I) の高分子スルホン酸の溶液から製造されたものならば、高分子電解質膜の架橋は下記式 (V I I I) で表されるスルホン化芳香族ポリエーテルケトンを与える。

【0037】

【化 2 6】

23

(VIII)



(ここで、Rはとくに水素またはメチルである)

【0040】もしスルホニルクロリド基が2-アミノメチルフランと反応させられ、このアミンから誘導された基の結合がビスマレイミドとなされたのならば、基Aは

24

* (ここで、 $a=0.15-0.95$ 、 $b=0.05-0.25$ 、 $c=0-0.8$ 、 $a+b=0.2-1.0$ 、 $a+b+c=1$ で、Aは付加環化により形成される二価環系である)

【0038】もしパラアミノ桂皮エステルがスルホニルクロリド基の反応に用いられ、このエステルから誘導された反応性末端基が光又は熱で二量化されたのならば、Aは下記式 (IX) で表される基である。

【0039】

10 【化27】

20

30

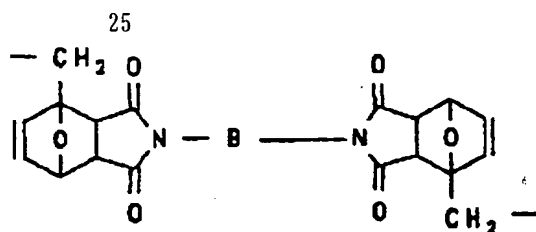
*

(IX)

下記式 (X) を有する。

【0041】

【化28】



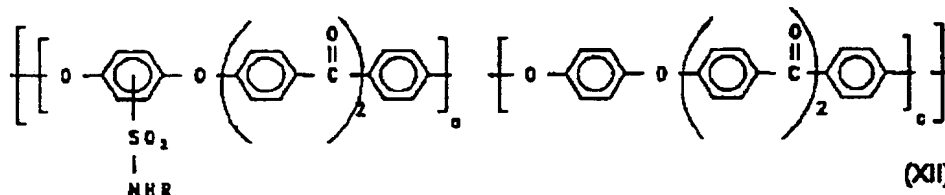
(ここで、Bは1-4の炭素原子をもつアルキレン鎖、フェニレン基、ジフェニルエーテル基、2,2-ビスフェニルプロパン基、2,2-ビスフェノキシフェニルプロパン基などの二価の基である)

【0042】また、その代わりとして、高分子架橋性スルホンアミドと高分子非架橋性芳香族スルホン酸の混合物を一緒にして膜にすることができる。ここでもまた、架橋が水中の膨脹を著しく減じるという利点が生じる。例えば、上記式(VII)の架橋性スルホン酸誘導体 *

*は、上記式(I)の化合物のスルホン化から得られるスルホン酸と組み合わせることができる。得られた混合物は膜にされ、(VII)はのちに架橋される。非架橋性スルホン酸は好ましくは上記式(II)を有し、架橋性スルホン酸誘導体は好ましくは下記式(XII)を有する。

【0043】

【化29】



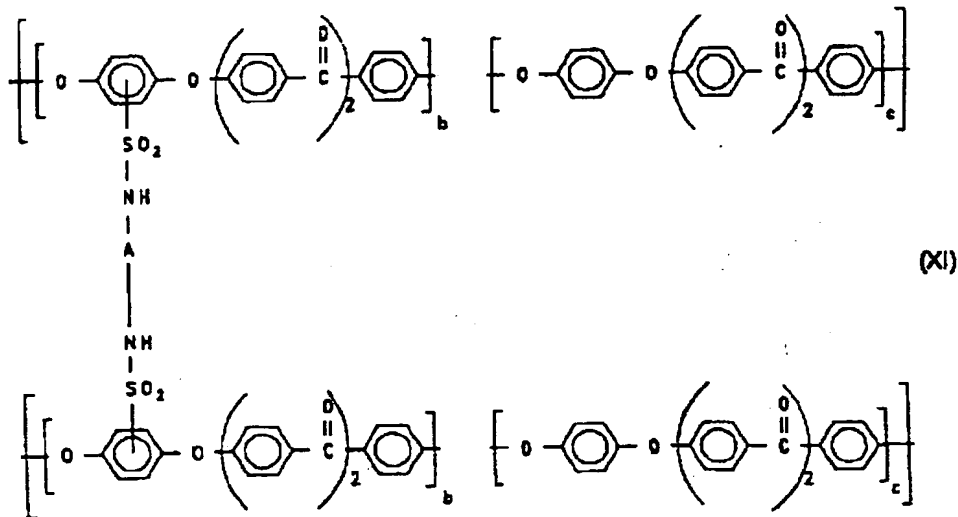
(ここで、Rは架橋性置換基、NH₂Rは例えば、アリルアミンまたはp-アミノ桂皮酸で、a=0-1、c=0-0.5、a+c=1である)

【0044】架橋後(光、熱、または架橋剤の効果によ

※り)、上記式(XII)の架橋性誘導体よりなる成分が下記式(XI)の架橋スルホン酸誘導体に変換される。

【0045】

【化30】



(ここで、b=0.5-1、c=0-0.5、b+c=1で、Aは付加環化により形成される二価環系である)

【0046】この場合、(XII)の割合は0.5-25重量%が有利であり、(II)の割合は75-99.5重量%が有利である。

【0047】架橋膜をSPE法にしたがって電解槽や燃料電池で固体電解質として用いるためには、触媒を膜の表面に施さなければならない。これは例えば、セルが膜により2つに区分されるような方法で膜をコーティング

セル内に設置することにより達せられる。もし、例えばヘキサクロロ白金酸など、容易に還元できる触媒金属塩が一方に導入され、もう一方に還元剤が導入されると、後者は膜を通して拡散し、触媒活性金属、例えば白金を膜の表面に折出させる。このような方法は日本国特許出願でH・タキナカとE・トリカイにより述べられている(ケミカルアブストラクト93(8):83677vおよびケミカルアブストラクト103(26):21657eを参照されたい)。

【0048】その代わりとして、触媒塗布は金属粉をプレスして行なうこともできる。例えば、 $1-20\text{ mg/cm}^2$ の白金塗布率はこのようにして達成できる。プレス圧力は例えば、1.1-8.8バールで、プレス時間は5-15分である。プレス工程の一般的な記述はアップルベアー、イエガー、エネルギー（オクスフォード）第11巻（1988年）、第132頁にある。

【0049】塗布された膜は水電解槽中でテストされるか、または固体電解質の原理で働く水素／酸素燃料電池中でテストされる。触媒が塗布された膜はセルを半分に分離し、同時にイオン輸送の責任を負う。膜のあとには、各半電池は追加的に金属性ガス及び電流分割構造、金属性電流集電装置、ならびに水電解の場合には水供給／ガス排出装置、水素／酸素燃料電池の場合にはガス供給／水排出装置を含む。電池は $20-80^\circ\text{C}$ の範囲の温度に保つことができ、膜は $0-1\text{ A/cm}^2$ の範囲の所定の電流密度になる。水電解槽においては、電解槽中の膜抵抗をインピーダンス分光分析法で決定することができる。膜の膨脹値Qの％は、下記のようにして求められる。

【0050】 $Q = (\text{湿潤重量} - \text{乾燥重量}) \times 100 / \text{乾燥重量}$

本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

*

*【0051】

【実施例1】96％の濃度の濃硫酸を滴下漏斗と油浴つきの4つ首攪拌装置に導入し、種々の芳香族ポリエーテルケトン溶解した。次に酸濃度を発煙硫酸（ SO_3 の含有量20％）での滴定により H_2SO_4 の98.5-99.5重量％に調整した。スルホン化は次工程での温度上昇で促進される。最終温度は個々のポリマーにより決定される。

【0052】表1の実験は上記式（IV）のホモポリマーを使用して行なわれた。表2の実験は上記式（V）のホモポリマーを使用して行なわれた。表3の実験は上記式（VI）のホモポリマーを使用して行なわれた。下記の略語が表で使用した。

【0053】DT = 溶解温度

RT = 反応温度

時間 = 反応時間

内部粘度 = 25°C における濃 H_2SO_4 で測定した内部粘度（0.1％）

スルホン化度 = 元素分析から得た硫黄含有量により決定したスルホン化度（スルホン化O-フェニレン-O構造単位の割合）

【表1】

	DT ($^\circ\text{C}$)	酸最終 濃度 (%)	RT ($^\circ\text{C}$)	時間 (h)	収率 (%)	内部 粘度	スルホン化 度 (%)
I	25	98.50	25	1.00	>90	-	40
II	25	98.50	45-50	1.25	>90	-	63
III	25	98.50	45-50	1.50	>90	0.73	66
IV	40	98.50	60	3.00	>90	0.64	82
V	25	98.50	50	1.50	>90	0.71	77
VI	25	98.50	50	1.50	>90	0.71	76

【表2】

	DT ($^\circ\text{C}$)	酸最終 濃度 (%)	RT ($^\circ\text{C}$)	時間 (h)	収率 (%)	内部 粘度	スルホン化 度 (%)
I	30	98.50	30-35	1.25	>90	0.77	50
II	30	98.50	25-30	6.00	>90	0.74	60
III	30	98.50	50	1.00	>90	0.76	46
IV	30	98.20	50	4.00	>90	0.67	69

【表3】

	D T (℃)	酸最終 濃度 (%)	R T (℃)	時間 (h)	収率 (%)	内部 粘度	スルホン化 度 (%)
I	45	98.30	60	1.00	>90	0.80	21
II	45	98.30	70	0.50	>90	0.80	31
III	45	98.30	80	0.50	>90	0.71	52
IV	45	98.30	80	1.50	>90	0.67	72
V	45	98.50	60	4.00	>90	0.80	28
VI	45	98.10	80	4.00	>90	0.60	81
VII	45	98.95	60	4.00	>90	0.69	82
VIII	45	98.95	80	6.00	>90	0.57	75
IX	45	98.40	80	3.00	>90	0.70	91
X	45	99.10	60	1.00	>90	0.62	76
XI	45	98.95	60	0.83	>90	0.70	57

【0054】

【実施例2：エーテルケトンのスルホン化】230ml
のクロロスルホン酸をKPG（精密ガラス）攪拌機つき
の1リットル3つ首丸底フラスコに入れ、窒素下にて氷
／塩化ナトリウムで-14℃まで冷却した。25.0g
のポリエーテルケトン（20）を10分以内にに加え、20mlの
クロロスルホン酸でリンスした。1時間後には、ポリエ
ーテルケトンは全部溶解しており、氷浴を除去した。反
応混合物を26℃まで温め、ついで水浴で24℃に保つ
た。全反応時間中に、0.5-0.8mlの部分を間を
置いて除去し、約15mlの水に沈殿させた。フレーク
を吸引により濾過し、pHが中性になるまで水で洗い、
エタノールで2度リンスし、100℃で油真空ポンプで
乾燥させた。硫黄元素分析がついで行なわれた。

【0055】約9時間におよぶ反応時間の後、約15m

lを除いてフラスコの全量を攪拌した氷／水混合物10
リットル中に注いだ。綿状の固まりになった生成物を吸
引により濾過し、洗液のpHが中性になるまで氷・水で
洗浄した。生成物をエタノールとエーテルでリンスし、
約80℃で真空中で乾燥した。15mlの反応溶液につ
いても、約29時間後これに準じて処理を行なった。ス
ルホン化度が反応時間により決定されることは表4に示
されている。スルホン化度は元素分析のS/C率から計
算した。

【0056】熱ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホ
キシド及びN-メチルピロリドンにおける溶解度はスル
ホン化度の増加にともなって増加する。

【0057】

【表4】

個々の試料のスルホン化度

分	温度 (℃)	スルホン化度 (%)	硫黄 (%)
30	-20	16.8	1.14
60	-8	19.7	1.34
85	13	39.9	2.71
110	22	61.4	4.17
135	26	74.5	5.06
175	24	85.9	5.83
200	24	86.3	5.86
225	24	87.2	5.92
250	24	88.8	6.03
280	24	86.9	5.90
305	24	87.6	5.95
335	24	89.0	6.04
375	24	87.2	5.92
405	24	89.4	6.07
435	24	88.5	6.01
470	24	88.7	6.02
500	24	89.1	6.06
530	24	90.0	6.11
560	24	89.5	6.08
1760		94.6	6.42

ポリエーテルケトンのスルホン化の後に、 ^{13}C -NMRスペクトル測定も行なった。142.0 ppmの信号はハイドロキノン単位のスルホン化を表示する。119.0 ppmの弱い信号は未置換ハイドロキノン単位により生じる。同じ結果が、エーテル結合を介してハイドロキノン単位に結合する炭素により生成され、パラ位置にケト官能性を有する159.7 ppmの信号によっても得られる。スルホン化ハイドロキノン単位に隣接する対応する炭素原子は161.5 ppmと162.8 ppmに信号を有する。

【0058】

【実施例3：スルホニルクロリドの調製】チオニルクロリド250mlとDMF30滴を、2リットル3つ首丸底フラスコに入れた実施例2で得たスルホン化ポリエーテルケトン12.5gに攪拌しながら添加する。この場合には、活発なガスの発生が生じる。混合物をゆるやかに還流させながら2時間沸騰させ、さらに塩化ビニル150mlを加え、混合物をさらに14時間還流させる。400mlのテトラクロロエタンを加え、得られた混合物を約250mlの残留物になるまで蒸留する。冷却後、反応混合物を2.5リットルのエーテルに攪拌しな

30 がら入れる。無色のフレークを吸引により濾過し、エーテルで洗浄し、真空中で乾燥する。

【0059】収率：12.4g (95%)

【0060】

【実施例4：スルホニルクロリドポリエーテルケトンと第一または第二アミンとの反応（一般的手順）】実施例3で得たスルホニルクロリドポリエーテルケトン1.60g (32.6 mmol)を窒素下にて25mlのクロロホルムに溶解する。ついで25-70 mmolのアミンを約0℃で滴下させながら加える。反応混合物を室温で約16時間攪拌した後、750mlのメタノール中に徐々に注ぎ入れる。フレーク状の生成物を吸引により濾過し、600mlのエーテルで処理する。生成物を約80℃で真空中で乾燥する。

【0061】収率：56-86%

【0062】

【実施例5：膜の製造】実施例2に記載されるようにして調製されたスルホン化ポリエーテルケトン（スルホン化度90%）をDMF（濃度：100-300 g/l）に溶解し、溶液を0.2 mmハンドコーターを用いてガラス板に流延させた。DMFは15時間以内に蒸発し

た。つぎにガラス板を水中に入れた。ポリマーフィルムがガラス板から分離した。KCl水溶液中での平衡後、フィルム厚さは27 μ m以上だった。

【0063】フィルムの水吸収能は室温では50%以下で、80℃では約1900%である。しかし、膜は水吸収中も安定である。膜のパーム(perm)選択性は約90%である。膜は700W水銀低圧蒸気ランプで(30分)照射後でもジメチルホルムアミドに溶解する。水吸収能は照射でh_a変化しない。

【0064】

【実施例6：膜の製造】NHR基がメチルp-アミノシナメートから誘導したものである上記式(XII)

(aは約0.95、cは約0.05)のスルホンアミドを、実施例4の方法により調製した。実施例2のスルホンアミド20gとスルホン酸80gをDMF1リットルに溶解し、フィルムを溶液から実施例5の方法により製造した。KCl溶液中での平衡後、フィルム厚さは約3 μ mだった。

【0065】300WのUVランプで2時間、およそ5cmの距離から照射したところ、桂皮酸二重結合の[2+2]付加環化が部分的に生じた。

【0066】フィルムの(80℃における)水吸収能は照射前は約1800%だったが、照射後は400%に落ちた。膜のパーム選択性は約90%である。

【0067】

*【実施例7】カチオン交換膜を製造するために、スルホン化度90%のスルホン化ポリエーテルエーテルケトンケトン25gを100mlのジメチルホルムアミドに溶解する。均質溶液をガラス板に流延し、未乾燥塗膜厚さ350 μ mのハンドコーターによって表面に広げる。膜を室温で24時間乾燥させた後、水浴で分離可能になった。室温で蒸留水中での平衡後、膜の平均厚さは65 μ mだった。

【0068】5mg/cm²の白金コーティング率で、触媒を130℃でホットプレスにより施す。この膜を1cm²の膜面積を有する水電解テストセルに設置した。

【0069】測定では、膜は80℃まで安定した挙動を示した。セルの電位は温度80℃、電流負荷1A/cm²で2.15ボルトだった。80℃での電解操作における内部抵抗は185mohmだった。

【0070】80℃、負荷1A/cm²での長期テストのあいだ、膜は191時間の期間にわたって安定であることが証明された。

【0071】

【実施例8】実施例7に記載されるようにして製造・触媒が施された膜を、12cm²の膜面積を有する水素/酸素燃料電池に設置した。膜は80℃の温度まで熱安定性があることが証明された。水素と酸素の両側で1バールの過剰圧力での操作では、700mVの電池電圧が175mA/cm²の負荷で生じた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵ 識別記号 庁内整理番号
C 08 L 71/10 L Q P 9167-4 J

F I 技術表示箇所

(72) 発明者 アルノルト・シュネラー
ドイツ連邦共和国デー6500 マインツ、
アウバッハシュトラッセ 9アー
(72) 発明者 ヘルムート・リッター
ドイツ連邦共和国デー5600 ヴッペルタ
ル、ロトドルンヴェーク 37

(72) 発明者 コンスタンティン・レドイエフ
ドイツ連邦共和国デー7812 クロツィン
ゲン、クラインビュールヴェーク 6
(72) 発明者 ローラント・ノルテ
ドイツ連邦共和国デー7800 フライブル
ク、シュヴァーベンシュトラッセ 28
(72) 発明者 ラルフ・トルヴィルス
ドイツ連邦共和国デー5600 ヴッペルタ
ル 1, シュレスヴィゲルシュトラッセ
33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.